

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>B29C 47/00</b>		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/42492</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	1. Oktober 1998 (01.10.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT98/00074</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 1998 (20.03.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: A 495/97 21. März 1997 (21.03.97) AT</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZ- ING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLOSSNIKL, Christian [AT/AT]; Oberstadtgries 5, A-4840 Vöcklabruck (AT). GSPALTL, Peter [AT/AT]; Griesbachweg 16, A-8071 Grambach (AT). KOFLER, Alois [AT/AT]; Reibersdorf 18, A-4861 Schörfling (AT).</p> <p>(74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</p>	

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE TUBULAR FILMS

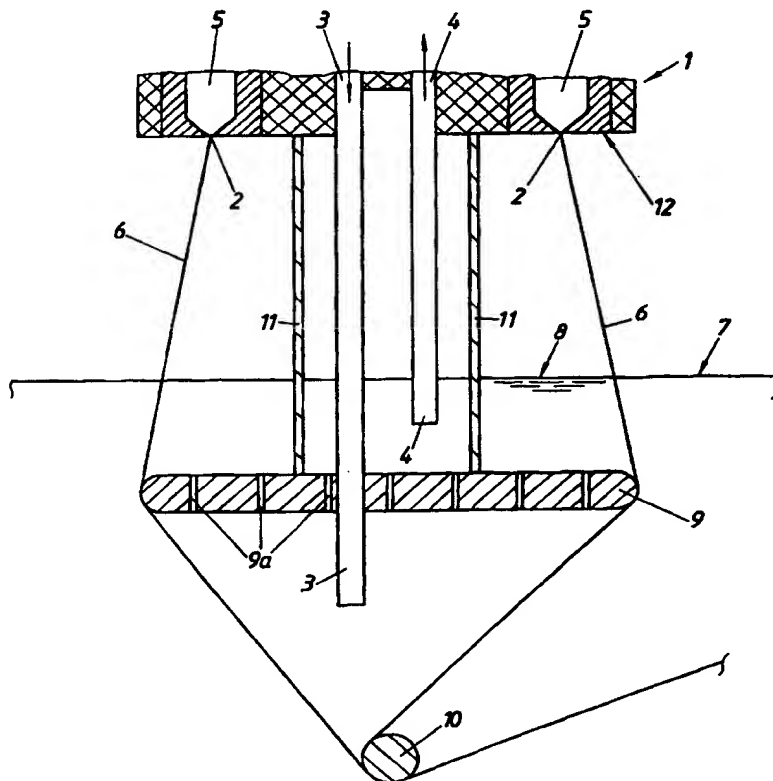
(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER SCHLAUCHFOLIEN

(57) Abstract

The invention concerns a device for producing cellulose tubular films by extruding a solution of cellulose in an aqueous tertiary amine oxide into a precipitating agent located beneath the device which is comprised of an extrusion nozzle with an essentially annular extrusion gap; a supply line for precipitating agent and a drain for said precipitating agent is provided in the interior of the ring formed by the extrusion slot; this device is characterized in that the supply line (3) for the precipitating agent ends below the drain (4) for said precipitating agent.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien durch Extrusion einer Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid in ein unterhalb der Vorrichtung befindliches Fällungsmittel, welche Vorrichtung eine Extrusionsdüse mit einem im wesentlichen ringförmigen Extrusionsspalt umfaßt, wobei im Inneren des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes eine Zuleitung für Fällungsmittel und eine Ableitung für gebrauchtes Fällungsmittel vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuleitung (3) für das Fällungsmittel unterhalb der Ableitung (4) für das gebrauchte Fällungsmittel endet.



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien durch Extrusion einer Lösung von Cellulose in einem wässerigen tertiären Aminoxid in ein unterhalb der Vorrichtung befindliches Fällungsmittel, welche Vorrichtung eine Extrusionsdüse mit einem im wesentlichen ringförmigen Extrusionsspalt umfaßt, wobei im Inneren des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes eine Zuleitung für Fällungsmittel und eine Ableitung für gebrauchtes Fällungsmittel vorgesehen ist. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien.

Aus der US-PS 2,179,181 ist bekannt, daß tertiäre Aminoxide Cellulose zu lösen vermögen und daß aus diesen Lösungen durch Fällung cellulosische Formkörper wie Fasern gewonnen werden können. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Lösungen ist beispielsweise aus der EP-A - 0 356 419 bekannt. Gemäß dieser Veröffentlichung wird zunächst eine Suspension von Cellulose in einem wässerigen tertiären Aminoxid bereitet. Das Aminoxid enthält bis zu 40 Masse-% Wasser. Die wässrige Cellulosesuspension wird erhitzt, und unter Druckverminderung wird so lange Wasser abgezogen, bis die Cellulose in Lösung geht.

Aus der DE-A - 28 44 163 ist bekannt, zur Herstellung von Cellulosefasern zwischen Spinddüse und Fällbad eine Luftstrecke bzw. einen Luftspalt zu legen, um einen Düsenverzug zu erreichen. Dieser Düsenverzug ist notwendig, da nach Kontakt der geformten Spinnlösung mit dem wässerigen Fällbad eine Reckung der Fäden sehr erschwert wird. Im Fällbad wird die im Luftspalt eingestellte Faserstruktur fixiert.

Ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fäden ist weiters aus der DE-A - 28 30 685 bekannt, wonach eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in warmem Zustand zu Filamenten geformt, die Filamente mit Luft abgekühlt und

anschließend in ein Fällbad eingebracht werden, um die gelöste Cellulose zu fällen. Die Oberfläche der versponnenen Fäden wird weiters mit Wasser benetzt, um ihre Neigung, an benachbarten Fäden anzukleben, zu vermindern.

Eine Vorrichtung zur Herstellung von nahtlosen Schlauchfolien ist aus der WO 93/13670 bekannt. Gemäß diesem bekannten Verfahren wird die Celluloselösung durch eine Extrusionsdüse mit ringförmigem Extrusionsspalt zu einem Schlauch geformt, der über einen zylindrischen Dorn gezogen und in das Fällbad eingebracht wird. Damit der extrudierte Schlauch nicht an der Dornoberfläche haften bleibt, wird seine Oberfläche mit einem Wasserfilm überzogen, sodaß die Innenseite des Schlauches koaguliert und über den zylindrischen Dorn gleitet. Dies hat jedoch den Nachteil, daß das zur Benetzung der Dornoberfläche eingespeiste Wasser bis zum Extrusionsspalt steigen kann und die Düsenlippe benetzt, wodurch es nicht nur bereits beim eigentlichen Extrusionsvorgang zu unerwünschten Koagulationen kommt, sondern auch die Extrusionsdüse abgekühlt wird. Dies ist deshalb unerwünscht, da die abgekühlte Düse die zu extrudierende Lösung abkühlt, deren Viskosität dadurch derart zunimmt, daß ein einwandfreies Extrudieren zu Folien mit gleichmäßiger Dicke nicht mehr möglich ist. Dazu kommt noch, daß sich die vorbekannte Vorrichtung nur aufwendig umbauen läßt, wenn z.B. Folien mit unterschiedlichen Dicken hergestellt werden sollen.

Aus der EP-A - 0 042 517 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Dialysemembran aus Cellulose bekannt, bei dem Membranen aus einer Flachfolie oder einer Schlauchfolie oder aus Hohlfäden mittels entsprechender Düsen hergestellt werden.

Aus der WO 95/35340 ist ein Blasverfahren zur Herstellung von orientierten Cellulosefolien durch Verspinnen einer Celluloselösung in ein Fällbad bekannt, bei welchem die Lösung über eine Filmblasdüse und einen äußeren Luftspalt nach unten in das Fällungsbad extrudiert wird. Der Orientierungsgrad kann durch Längs- und Querverstreckung erhöht werden.

Aus der DE-A - 195 15 137 ist ein Verfahren zur Herstellung von Schlauchfolien bekannt, gemäß welchem die Celluloselösung zunächst zu einem Schlauch extrudiert wird, wobei dieser Schlauch auf dem Weg vom Ringdüsenaustritt bis zum Eintritt in das Fällungsmedium in Extrusionsrichtung verstreckt und durch einen in dem Schlauchinnenraum wirksamen Gasüberdruck in einem Verhältnis im Bereich zwischen 1:1 und 1:10 aufgeweitet, d.h. gedehnt wird. Durch diese Dehnung wird der Schlauch somit quer zur Extrusionsrichtung verstreckt.

Eine Vorrichtung der eingangs beschriebenen Art, d.h. zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien durch Extrusion einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in ein unterhalb der Vorrichtung befindliches Fällungsmittel, welche Vorrichtung eine Extrusionsdüse mit einem im wesentlichen ringförmigen Extrusionsspalt umfaßt, wobei im Inneren des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes eine Zuleitung für Fällungsmittel und eine Ableitung für gebrauchtes Fällungsmittel vorgesehen ist, kann der WO 95/07811 entnommen werden. Bei dieser Vorrichtung kann unterhalb der Ableitung eine Distanzscheibe vorgesehen sein, die ein Zusammenfallen der extrudierten Schlauchfolie im Fällbad verhindern soll.

Die Vorrichtungen des Standes der Technik zur Herstellung von Schlauchfolien sind komplex aufgebaut. Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vorrichtung zur Herstellung von Schlauchfolien zur Verfügung zu stellen, die einfacher aufgebaut ist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien durch Extrusion einer Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid in ein unterhalb der Vorrichtung befindliches Fällungsmittel, welche Vorrichtung eine Extrusionsdüse mit einem im wesentlichen ringförmigen Extrusionsspalt umfaßt, wobei im Inneren des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes eine Zuleitung für Fällungsmittel und eine Ableitung für gebrauchtes Fällungsmittel vorgesehen ist, ist

dadurch gekennzeichnet, daß die Zuleitung für das Fällungsmittel unterhalb der Ableitung für das gebrauchte Fällungsmittel endet.

Es hat sich gezeigt, daß bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung der Flüssigkeitsspiegel im Inneren des Schlauches auf einfache Weise eingestellt und vor allem konstant gehalten werden kann. Ferner hat es sich für den Fällungsvorgang als vorteilhaft erwiesen, wenn das Fällungsmittel im Inneren des Schlauches gegen die Extrusionsrichtung, d.h. Transportrichtung in das Fällbad, strömen gelassen wird. Auch in dieser Hinsicht unterscheidet sich die vorliegende Erfindung vom Stand der Technik, da, wie unten beschrieben wird, frisches Fällungsmittel stets mit Folienbereichen in Berührung kommt, in denen die Cellulose bereits zu einem hohen Ausmaß in gefälltem Zustand vorliegt. Das am höchsten mit Aminoxid angereicherte Fällungsmittel kommt hingegen mit Folienbereichen in Berührung, in denen die Cellulose noch in einem geringen Ausmaß gefällt vorliegt.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb des Extrusionsspalt es ein Distanzhalter vorgesehen ist, der vorzugsweise so ausgebildet ist, daß er einen im wesentlichen kreisförmigen Umfang besitzt.

Die Querschnittsfläche des Distanzhalters kann größer sein als jene Fläche, die vom Ring des Extrusionsspalt es gebildet wird. Auf diese Weise ist ein Verstrecken der schlauchförmig extrudierten Lösung quer zur Transportrichtung möglich.

Die Querschnittsfläche des Distanzhalters kann aber auch kleiner sein als jene Fläche, die vom Ring des Extrusionsspalt es gebildet wird.

Der Distanzhalter ist bevorzugt so ausgebildet, daß die Größe der Querschnittsfläche verändert werden kann. Dies ist z.B. bei einer Scheibe bzw. einem Ring mit verschiebbaren Gliedern

möglich, analog einer Lochblende, bei der die verschiebbaren Teile auf- bzw. ineinander gleiten können, wodurch der Außendurchmesser veränderbar ist.

Weiters kann eine Veränderung der Größe der Querschnittsfläche auch dadurch erreicht werden, daß der Distanzhalter aus einem elastischen Ring, z.B. aus Gummi, besteht, der mit Luft, Wasser oder dergleichen beaufschlagt werden kann. Über das im Inneren befindliche Medium ist damit der Durchmesser des elastischen Ringes steuerbar. Eine Variante dieser Ausführungsform besteht darin, daß kein vollständiger Ring verwendet wird, sondern daß die Innenseite aus einem festen Teil aus z.B. Stahl oder Kunststoff besteht und auf diesem ein elastischer Teil befestigt ist. Eine weitere Ausführungsform besteht in einer Halbschale, eventuell bestehend aus Segmenten, deren Fixpunkt verschiebbar ist, sodaß sich dadurch der Außendurchmesser verändert (Regenschirmprinzip).

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien, bei dem eine Lösung von Cellulose in einem tertiären Aminoxid durch eine Extrusionsdüse mit einem im wesentlichen ringförmigen Extrusionsspalt extrudiert wird, wobei die Lösung schlauchförmig ausgeformt wird, welche Lösung in ein Fällbad transportiert wird und dabei sowohl mit ihrer Innenseite als auch mit ihrer Außenseite mit Fällungsmittel in Kontakt gebracht wird, wodurch die Cellulose gefällt und die Schlauchfolie ausgebildet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Fällungsmittel, mit welchem die schlauchförmig ausgeformte Lösung mit ihrer Innenseite in Kontakt gebracht wird, tertiäres Aminoxid gelöst enthält, dessen Konzentration in der Transportrichtung der schlauchförmig ausgeformten Lösung abnimmt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die schlauchförmig ausgeformte Lösung in Transportrichtung und/oder quer zur Transportrichtung verstreckt werden.

Die Verstreckung der schlauchförmig ausgeformten Lösung quer zur Transportrichtung kann mittels hydrostatischen Drucks oder durch Gasdruck oder mittels eines Distanzhalters erfolgen.

Die durch Fällen der Cellulose ausgebildete Schlauchfolie nach Transport durch das Fällbad wird getrocknet, wobei die Schlauchfolie bevorzugt unter Spannung gehalten wird, um ein Schrumpfen zu verhindern.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders gut zur Verarbeitung wässriger Lösungen von Cellulose in wässrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO).

An Hand der beigefügten Zeichnung wird eine bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung noch näher erläutert.

Die Figur 1 zeigt schematisch einen Querschnitt eines unteren Teils einer Extrusionsvorrichtung, die im wesentlichen eine Ringdüse 1 mit einem ringförmigen Extrusionsspalt 2, eine Zuleitung 3 für frisches Fällungsmittel (Wasser oder Aminoxid/Wasser-Gemisch) und eine Ableitung 4 für gebrauchtes Fällungsmittel aufweist.

Die Celluloselösung wird über den ringförmigen Spinnmasseraum 5 durch den Extrusionsspalt 2 gepreßt, wodurch die Celluloselösung in Form einer Schlauchfolie 6 in den Luftraum, der zwischen der Fällbadoberfläche 7 und der Unterseite 8 der Ringdüse 1 besteht, extrudiert wird.

Die schlauchförmig extrudierte Lösung 6 wird in das Fällbad 7 abgezogen, in welchem sie an der Außenseite mit Fällungsmittel in Kontakt kommt, wodurch die gelöste Cellulose koaguliert und das Aminoxid in das Fällbad abgegeben wird. Auch im Inneren des Schlauches 6 befindet sich Fällungsmittel, sodaß die Cellulose

auch an der Innenseite koaguliert. Auch dabei wird Aminoxid abgegeben.

In der Figur befindet sich das Niveau 8 des im Inneren des Schlauches 6 befindlichen Fällungsmittels auf gleicher Höhe wie das Fällbad 7. Über die Zuleitung 3 kann Fällungsmittel in das Innere des Schlauches 6 eingebracht und über die Ableitung 4 abgezogen werden. Auf diese Weise kann das Niveau 8 des Fällungsmittels im Inneren des Schlauches 6 eingestellt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das Niveau 8 des im Inneren des Schlauches 6 befindlichen Fällungsmittels auch höher oder tiefer als das Niveau 7 des Fällbades eingestellt werden. Die Zusammensetzung des Fällungsmittels im Inneren des Schlauches 6 kann von jener des Fällbades verschieden sein.

Die Schlauchfolie 6 wird über das Umlenkorgan 10 abgezogen und dabei in Transportrichtung, das heißt in Richtung Fällbad 7, verstreckt.

Die Schlauchfolie 6 wird über einen Distanzhalter 9 gezogen. Dieser Distanzhalter 9 hat die Form einer kreisförmigen Scheibe, die mittels Stangen 11 mit der Düse 1 fest verbunden ist. Der Distanzhalter 9 weist durchgängige Bohrungen 9a zum Stoffaustausch auf. Die Zuleitung 3 führt durch den Distanzhalter 9. Statt einer Scheibe kann auch ein Ring als Distanzhalter vorgesehen sein.

Mit dem Distanzhalter 9 wird der Schlauch 6 gedehnt, was einem Verstrecken quer zur Transportrichtung entspricht. Es ist klar, daß dieses Verstrecken quer zur Transportrichtung mit der Größe des kreisförmigen Distanzhalters zunimmt.

Durch Zuführen von frischem Fällungsmittel über die Zuleitung 3 und Ableiten von gebrauchtem, also Aminoxid-hältigem, Fällbad über die Ableitung 4, die oberhalb der Zuleitung 3 endet, nimmt

die Aminoxid-Konzentration in Richtung Niveau 8 zu, bzw. anders ausgedrückt, in Transportrichtung der Schlauchfolie 6 ab.

Am Ende der Zuleitung 3 können auch Umlenkbleche (nicht dargestellt) vorgesehen sein, um den Flüssigkeitsstrom aus der Zuleitung 3 nach oben in Richtung Niveau 8 umzulenken.

Eine Verstreckung quer zur Transportrichtung kann anstelle des Distanzhalters auch mit hydrostatischem Druck erzielt werden. Dazu wird einfach das Niveau 8 des Fällungsmittels innerhalb des Schlauches 6 höher als das Niveau 7 des Fällbades eingestellt. Der Druck desjenigen Teils des im Inneren des Schlauches 6 befindlichen Fällungsmittels, der sich über dem Niveau 7 befindet, bewirkt dabei die Dehnung.

Die Dehnung kann auch mittels Gasdruckes erzielt werden, wobei naturgemäß an der Düse 1 eine Gaszuführung (nicht gezeigt) vorgesehen sein muß, mit welcher die Schlauchfolie 6 im Raum zwischen der Unterseite 8 der Düse und dem Fällbad 7 aufgeblasen wird. Dabei kann das Gas auch ausgetauscht werden, das heißt, es wird mit einem Gasüberschuß gearbeitet. In diesem Fall ist naturgemäß an der Düse auch eine Gasableitung (nicht dargestellt) vorzusehen.

## Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien durch Extrusion einer Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid in ein unterhalb der Vorrichtung befindliches Fällungsmittel, welche Vorrichtung eine Extrusionsdüse mit einem im wesentlichen ringförmigen Extrusionsspalt umfaßt, wobei im Inneren des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes eine Zuleitung für Fällungsmittel und eine Ableitung für gebrauchtes Fällungsmittel vorgesehen ist,  
  
dadurch gekennzeichnet, daß  
  
die Zuleitung (3) für das Fällungsmittel unterhalb der Ableitung (4) für das gebrauchte Fällungsmittel endet.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb des Extrusionsspalt (2) ein Distanzhalter (9) vorgesehen ist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Distanzhalter (9) so ausgebildet ist, daß er einen im wesentlichen kreisförmigen Umfang besitzt.
4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Querschnittsfläche des Distanzhalters (9) größer ist als jene Fläche, die vom Ring des Extrusionsspalt (2) gebildet wird.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Distanzhalter (9) so ausgebildet ist, daß seine Querschnittsfläche verändert werden kann.
6. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien, bei dem eine Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid durch eine Extrusionsdüse mit einem im wesentlichen ringförmigen Extrusionsspalt extrudiert wird, wobei die Lösung schlauchförmig ausgeformt wird, welche Lösung in ein Fällbad transportiert wird und dabei sowohl mit ihrer Innenseite als auch mit ihrer Außenseite mit Fällungsmittel in Kontakt gebracht wird, wodurch die Cellulose gefällt und die Schlauchfolie ausgebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß  
  
das Fällungsmittel, mit welchem die schlauchförmig ausgeformte Lösung (6) mit ihrer Innenseite in Kontakt gebracht wird, tertiäres Aminoxid gelöst enthält, dessen Konzentration in der Transportrichtung der schlauchförmig ausgeformten Lösung abnimmt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die schlauchförmig ausgeformte Lösung in Transportrichtung verstreckt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die schlauchförmig ausgeformte Lösung quer zur Transportrichtung verstreckt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die schlauchförmig ausgeformte Lösung mittels hydrostatischen

Drucks oder durch Gasdruck quer zur Transportrichtung verstreckt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die schlauchförmig ausgeformte Lösung mittels eines Distanzhalters (9) quer zur Transportrichtung verstreckt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Fällen der Cellulose ausgebildete Schlauchfolie (6) nach Transport durch das Fällbad getrocknet wird, wobei die Schlauchfolie (6) unter Spannung gehalten wird, um ein Schrumpfen zu verhindern.
12. Verfahren nach einem oder mehrerer der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid eingesetzt wird.

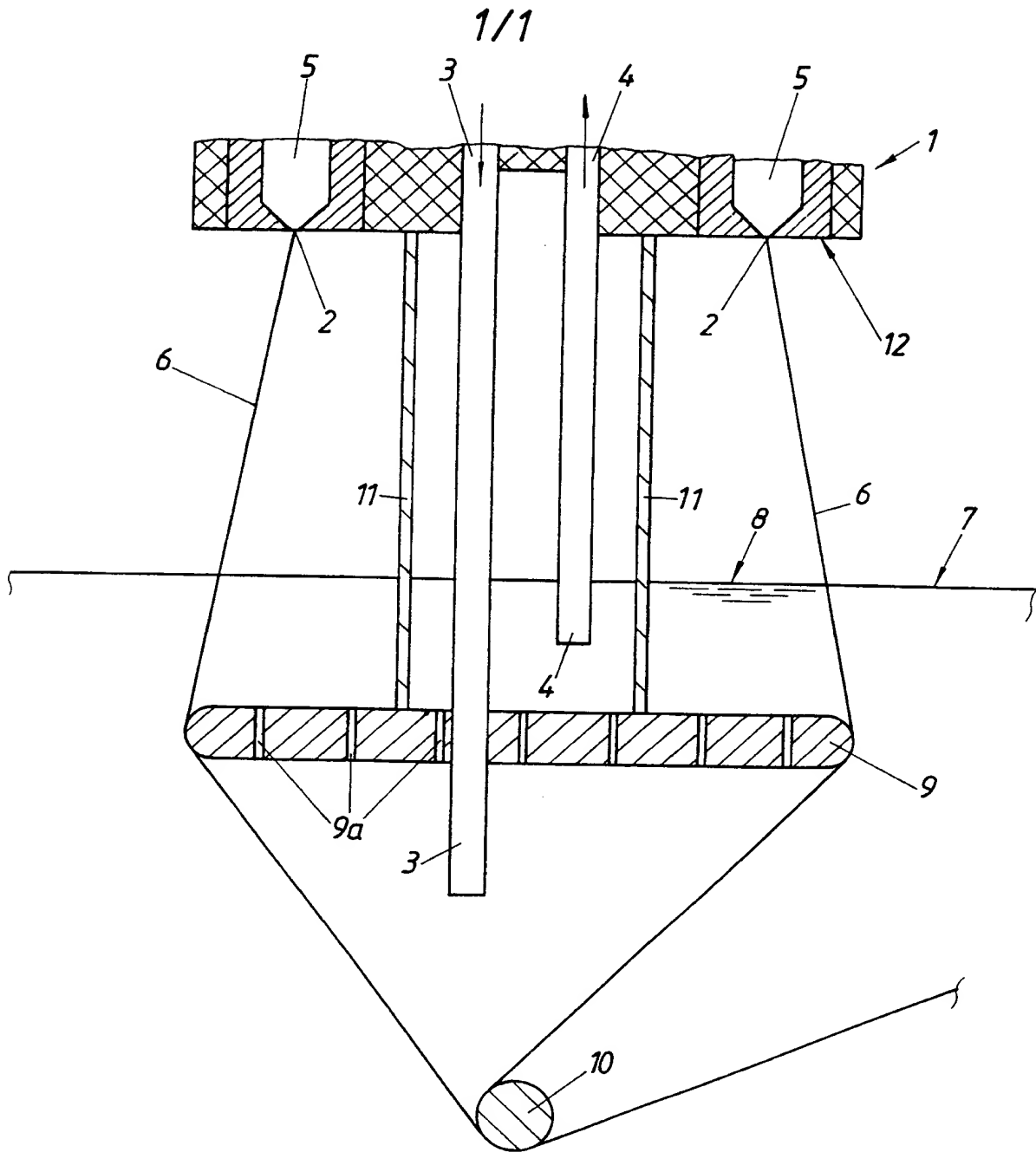


FIG. 1

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

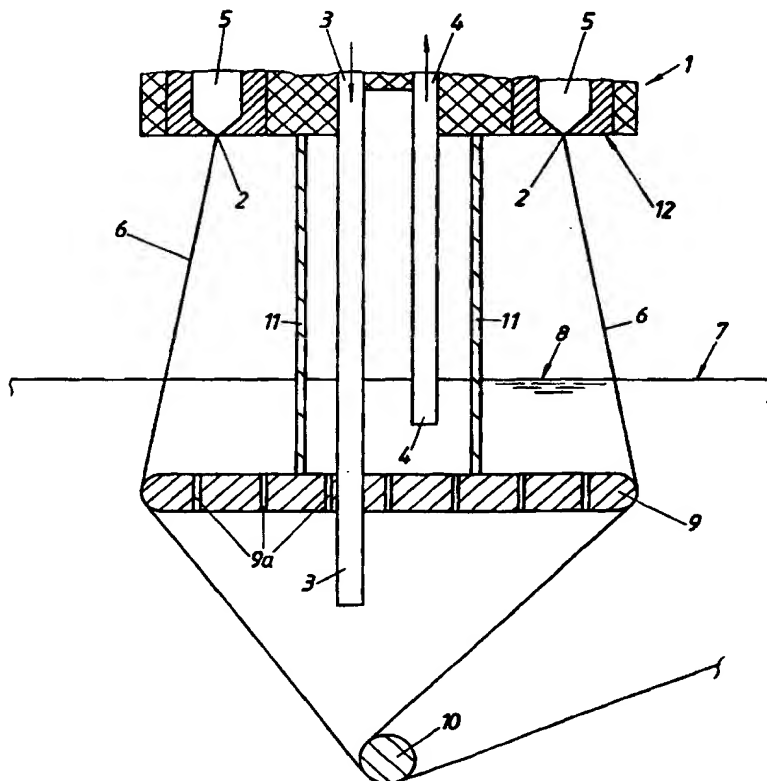
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>B29C 47/20, B29C 55/00 // B29K 1:00</b>		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/42492</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	1. Oktober 1998 (01.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT98/00074		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 1998 (20.03.98)		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:</b> 21. Januar 1999 (21.01.99)	
(30) Prioritätsdaten: A 495/97 21. März 1997 (21.03.97) AT			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LENZING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Werkstrasse 2, A-4860 Lenzing (AT).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLOSSNIKL, Christian [AT/AT]; Oberstadtgries 5, A-4840 Vöcklabruck (AT). GSPALTL, Peter [AT/AT]; Griesbachweg 16, A-8071 Grambach (AT). KOFLER, Alois [AT/AT]; Reibersdorf 18, A-4861 Schörfling (AT).			
(74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).			

**(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE TUBULAR FILMS**
**(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER SCHLAUCHFOLIEN**
**(57) Abstract**

The invention concerns a device for producing cellulose tubular films by extruding a solution of cellulose in an aqueous tertiary amine oxide into a precipitating agent located beneath the device which is comprised of an extrusion nozzle with an essentially annular extrusion gap; a supply line for precipitating agent and a drain for said precipitating agent is provided in the interior of the ring formed by the extrusion slot; this device is characterized in that the supply line (3) for the precipitating agent ends below the drain (4) for said precipitating agent.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung cellulosischer Schlauchfolien durch Extrusion einer Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid in ein unterhalb der Vorrichtung befindliches Fällungsmittel, welche Vorrichtung eine Extrusionsdüse mit einem im wesentlichen ringförmigen Extrusionsspalt umfaßt, wobei im Inneren des vom Extrusionsspalt gebildeten Ringes eine Zuleitung für Fällungsmittel und eine Ableitung für gebrauchtes Fällungsmittel vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuleitung (3) für das Fällungsmittel unterhalb der Ableitung (4) für das gebrauchte Fällungsmittel endet.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/AT 98/00074

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29C47/20 B29C55/00 //B29K1:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 164 536 A (JAMES G. BENLEY) 14 August 1979	1-3
Y	see column 3, line 67 - column 4, line 5; figure 3	6,12
X	FR 815 744 A (NATURIN GMBH) 21 July 1937	1-3
Y	see page 4, line 33 - line 75; figure 1	6,12
X	DE 549 410 C (WOLFF & CO. KOMM.-GES. AUF AKTIEN) 27 April 1932	1
	see page 1, line 26 - page 2, line 25; figure 1	
X	US 3 423 400 A (ROBERT OTTO OSBORN) 21 January 1969	1
	see figure 1	
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 November 1998

Date of mailing of the international search report

13/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Nieuwenhuize, 0

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/AT 98/00074

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 367 972 C (VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G.) 30 January 1923 see the whole document -----	1
Y	WO 95 07811 A (LENZING AG) 23 March 1995 cited in the application see page 9, paragraph 5; figure 2 -----	6,12
Y	WO 95 35340 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 28 December 1995 cited in the application see claims 1-11 -----	6,12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/AT 98/00074

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4164536 A	14-08-1979	BE 874221 A BR 7901873 A CA 1146021 A DE 2900564 A FI 784007 A,B, FR 2423409 A JP 54138151 A SE 7901123 A	16-08-1979 04-12-1979 10-05-1983 31-10-1979 19-10-1979 16-11-1979 26-10-1979 19-10-1979
FR 815744 A	21-07-1937	NONE	
DE 549410 C		NONE	
US 3423400 A	21-01-1969	BE 620293 A FR 1332817 A NL 280994 A US 3280234 A	16-12-1963 18-10-1966
DE 367972 C		NONE	
WO 9507811 A	23-03-1995	AT 403584 B AT 184593 A AT 141073 T AU 693456 B AU 7222194 A BG 99586 A CA 2149218 A CN 1114499 A CZ 9501060 A DE 4496778 D DE 59400476 D DK 668818 T EP 0668818 A ES 2092908 T FI 952331 A GB 2286796 A,B GR 3021059 T HU 71881 A JP 2730799 B JP 8503181 T	25-03-1998 15-08-1997 15-08-1996 02-07-1998 03-04-1995 29-02-1996 23-03-1995 03-01-1996 18-10-1995 22-08-1996 12-09-1996 02-12-1996 30-08-1995 01-12-1996 12-05-1995 30-08-1995 31-12-1996 28-02-1996 25-03-1998 09-04-1996

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 98/00074

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9507811 A		NO 951902 A	12-05-1995
		PL 308895 A	04-09-1995
		SK 56395 A	08-11-1995
		US 5607639 A	04-03-1997
WO 9535340 A	28-12-1995	DE 4421482 A	21-12-1995
		EP 0766709 A	09-04-1997
		JP 10501570 T	10-02-1998

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B29C47/20 B29C55/00 //B29K1:00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B29C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 164 536 A (JAMES G. BENLEY) 14. August 1979	1-3
Y	siehe Spalte 3, Zeile 67 - Spalte 4, Zeile 5; Abbildung 3	6,12
X	FR 815 744 A (NATURIN GMBH) 21. Juli 1937	1-3
Y	siehe Seite 4, Zeile 33 - Zeile 75; Abbildung 1	6,12
X	DE 549 410 C (WOLFF & CO. KOMM.-GES. AUF AKTIEN) 27. April 1932	1
	siehe Seite 1, Zeile 26 - Seite 2, Zeile 25; Abbildung 1	
X	US 3 423 400 A (ROBERT OTTO OSBORN) 21. Januar 1969	1
	siehe Abbildung 1	
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. November 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Nieuwenhuize, O

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 367 972 C (VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.G.) 30. Januar 1923 siehe das ganze Dokument ---	1
Y	WO 95 07811 A (LENZING AG) 23. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 9, Absatz 5; Abbildung 2 ---	6,12
Y	WO 95 35340 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 28. Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-11 -----	6,12

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/AT 98/00074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4164536 A	14-08-1979	BE 874221 A	16-08-1979
		BR 7901873 A	04-12-1979
		CA 1146021 A	10-05-1983
		DE 2900564 A	31-10-1979
		FI 784007 A,B,	19-10-1979
		FR 2423409 A	16-11-1979
		JP 54138151 A	26-10-1979
		SE 7901123 A	19-10-1979
FR 815744 A	21-07-1937	KEINE	
DE 549410 C		KEINE	
US 3423400 A	21-01-1969	BE 620293 A	
		FR 1332817 A	16-12-1963
		NL 280994 A	
		US 3280234 A	18-10-1966
DE 367972 C		KEINE	
WO 9507811 A	23-03-1995	AT 403584 B	25-03-1998
		AT 184593 A	15-08-1997
		AT 141073 T	15-08-1996
		AU 693456 B	02-07-1998
		AU 7222194 A	03-04-1995
		BG 99586 A	29-02-1996
		CA 2149218 A	23-03-1995
		CN 1114499 A	03-01-1996
		CZ 9501060 A	18-10-1995
		DE 4496778 D	22-08-1996
		DE 59400476 D	12-09-1996
		DK 668818 T	02-12-1996
		EP 0668818 A	30-08-1995
		ES 2092908 T	01-12-1996
		FI 952331 A	12-05-1995
		GB 2286796 A,B	30-08-1995
		GR 3021059 T	31-12-1996
		HU 71881 A	28-02-1996
		JP 2730799 B	25-03-1998
		JP 8503181 T	09-04-1996

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: Aktenzeichen

PCT/AT 98/00074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9507811 A		NO 951902 A	12-05-1995
		PL 308895 A	04-09-1995
		SK 56395 A	08-11-1995
		US 5607639 A	04-03-1997
WO 9535340 A	28-12-1995	DE 4421482 A	21-12-1995
		EP 0766709 A	09-04-1997
		JP 10501570 T	10-02-1998